

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

English Translation of the Specification and Drawing of WO 93/22490

## **Process for the Recovery of Processing Chemicals from the Black Liquor in the Production of Cellulose by Organo-Solvent Processes**

### **A - Description of the Process**

This invention relates to a process for recovery of sodium hydroxide out of black liquor during manufacturing of cellulose by partial or complete wet oxidation of the organic substances by means of air and/or oxygen.

Until now the lignin, resin and hemi-cellulose extracts resulting from the manufacturing of cellulose are burnt after concentrating in a recovery boiler to generate energy, but mainly to recover organic cooking chemicals and to supply them to cooking again. A direct draining of the cooking liquor is not allowed by ecological reasons. The burning processes are complicated, risky and there is a big demand of capital expenditure, which makes sense for big production capacities only to be profitable. So processes how to recover or recycle a part of the organic substances of the black liquor are known. So it is possible to recover the lignins in the black liquor by acidation with mineral acids (Recovery of Lignin, European Patent Application 29.10 Publ. Mb. 0 224 721 A1). It is possible to recover different resins, which are in solution by extraction, or to separate hemi-cellulose by ultra filtration (I. D'Anginro et al., *Industria della Carta*, April 1985, Vol. 23 n.4).

The solutions resulting from the above-mentioned processes, like black liquor, have to be concentrated and burnt. The electrolytic precipitation of lignin (Offenlegungsschrift DE 33 39 449 A1 vom 31.10.1983) accompanied by elimination of sodium hydroxide by membrane electrolysis is described too. This process is used on a small industrial scale.

The cooking liquor contains, besides lignin, hemi-cellulose, sugar and resin, a big amount of carbonic acid as alkali salts.

The process, which is described in the patent, is able to partly or fully oxidize the organic substances in cooking liquor. The oxidation takes place in wet phase with air or oxygen or a mix of both, by application of pressure and higher temperature. The wet oxidation is carried out batch wise or continuously in a reactor (5) with well mixing under pressure of 20-300 bars and temperature of 150 to 350 °C, by using an oxidizer (6), in a time period of 1 to 60 minutes. A part of the carbonic acid and inert gases and steam of water (7) are blown out of the reactor and will be processed separately.

It was found that wet oxidation will allow the burning of the lignin, hemi-cellulose, sugar and resin without oxidation of sodium salts of carbonic acid like acetic acid. This selectivity of burning process leads to reduced process times in the reactor resulting in a much smaller dimension of the equipment. The liquid undergoing the wet oxidation comes out of the reactor containing mainly alkali salts of carbonic and organic acids but only a small amount of other substances, e.g. the alkali carbonates or bi-carbonates can

easily and completely be converted by caustification (8) in a colorless liquor i.e. sodium hydroxide, and can be returned together with unchanged salts of organic acids in the cooking process (9). But by further boiling down of the solution and cooling, the salts of organic acids, like sodium acetate will crystallize (10) and only sodium hydroxide will remain in solution. The sodium hydroxide can be returned to the cellulose cooking process and the sodium acetate might be sold as chemical product or can be separated by electrolysis, or dialysis in sodium hydroxide and acetic acid.

If lignin is isolated before the oxidation takes place, the precipitation is possible by means of carbon dioxide (e.g. flue gas) but by acetic acid as well. The advantages are lower pH values and a more complete precipitation. If lignin is precipitated by acetic acid there is no need for the caustification process with carbon dioxide. In such a way after oxidation, the remaining carbonic acid is removed by stripping and addition of acetic acid, and then the resulting solvent, containing sodium acetate and acetic acid, undergoes membrane electrolysis. In this case without isolation of sodium acetate, sodium hydroxide and acetic acid are recovered. Cleaning of the oxidized solution is necessary before the electrolysis takes place to obtain the functionality of the membrane.

The oxidation in wet phase creates a lot of thermal energy too, which can be used for concentrating the black liquor and for the cooking process as well.

The patented process can be used especially for black liquor resulting from an organo-solvent or sodium process of cellulose manufacture both after and before the separation of lignin (1,2), hemi-cellulose and resin (3,4) was done.

It is possible to not use carbonic acid by crystallization and to do the oxidation in wet phase in such a way that the carbonic acid is burnt fully like the other substances. By means of oxidation in wet phase it is possible to treat the black liquor in such a way the cooking chemicals may be used completely or in the case of recovery of alkali acetate partly, in the cooking process again. The condensed water of concentration can be used for the cellulose washing process. The energy delivered by oxidation as steam is usable for the above-mentioned processes.

## **B - Examples**

### **Example 1**

Black liquor of fir tree of the compound:

|               |     |
|---------------|-----|
| Water         | 885 |
| Lignin        | .58 |
| Hemicellulose | 30  |
| Organic Acids | 28  |
| Alkali        | 48  |

The solution was brought into the reactor. After a temperature of 220 °C and a pressure of 105 bar was reached, the oxidation by blowing in of air was carried out for 20 minutes. The energy obtained by oxidation was used to reduce the volume of the liquid by evaporation. Under these conditions it was possible to burn the organic products in the black liquor in a selective manner. While lignin, hemicellulose, resin and sugars were burnt, the carbonic acid kept stable in non-burnt manner as sodium salt in the solution of the compound:

|                  |       |
|------------------|-------|
| Water            | 84.0% |
| Carbon Dioxide   | 1.7%  |
| Sodium acetate   | 8.5%  |
| Sodium carbonate | 4.9%  |

After stripping the carbon dioxide the caustification was carried out and the sodium carbonate was changed to sodium hydroxide. The sodium salts of the carbonic acid keep stable. After separation of the precipitated calcium carbonate, sodium hydroxide and water are added to the residual solutions until the content of free sodium hydroxide reaches the right concentration and the solution is returned back into the cooking process. The total loss of alkali is less than 5 %.

### Example 2

After the same cycles according to example 1 and after oxidation the “green” liquor has the content:

|                  |       |
|------------------|-------|
| Water            | 78.2% |
| Carbon Dioxide   | 1.5%  |
| Sodium acetate   | 15.7% |
| Sodium carbonate | 4.5%  |

After stripping carbon dioxide, caustification and removal of calcium carbonate, the solvent is steamed to a solid content of 38.5%. By cooling down to 20 °C, there is a crystallization of 13g of sodium acetate-trihydrant per 100g “green” liquor. To the “mother liquor” are added fresh sodium hydroxide and water and well be returned to the cooking process. The losses are less than 8%, but the isolated sodium acetate is not considered in the calculations.

### Example 3

“Black” liquor of the same composition like in example 1 is heated up to 65 °C and gassed with flue gas of 12% CO<sub>2</sub> by strong oxidation. After achieving a pH value of 7,8 the precipitated lignin is separated by filtration and washed. The mix of the filtrant and washing waster is brought to the oxidation reactor without first separating the hemicellulose and resin. After a temperature of 220 °C and a pressure of 155 bar was reached, the oxidation starts by blowing air in for 20 minutes. The energy obtained by

oxidation allows reducing the solution volume by evaporation. The composition of oxidized solution is:

|                  |       |
|------------------|-------|
| Water            | 89.5% |
| Carbon Dioxide   | 1.3%  |
| Sodium acetate   | 3.8%  |
| Sodium carbonate | 5.4%  |

After stripping carbon dioxide and caustification, the solution contains sodium acetate and sodium hydroxide is set to a concentration, which is necessary for the cooking process and will be brought back to cycle. If there is enough sodium acetate in the circulation enriched you can start with the crystallization of sodium acetate-trihydrate like in example 2.

#### **Example 4**

A “black” liquor from cooking fir wood, composition like example 1, is gassed at 65 °C with CO<sub>2</sub> to precipitate lignin and to separate it. Another part of organic substances like hemicellulose and resin are separated by ultrafiltration.

Analysis of residual liquor gives a carbon content of 33g/L in solution (DOC). This solution was brought into the oxidation reactor, heated up to 300 °C at a pressure of 200 bar. The oxidation takes place in lower part of the reactor for 40 minutes by blowing air into it; a strong agitation was ensured and the carbonic acid created by oxidation plus the unused air plus the steam of water was removed from the reaction zone. The resulting solution shows a carbon content of 1.42 g/L and sodium in the form of sodium carbonate is found in the solution. After caustification, 95% of sodium hydroxide from the cooling process is recycled and can be used again.

#### **Example 5**

The solution of example 1 “green” liquor is mixed with 5.5g acetic acid per 100g solution and will be cooked to separate the carbonic acid. You will get a solution of 15.8% weight % sodium acetate. This has to be cleaned and then, by means of electrodialysis, or maybe by membrane electrolysis, it can be separated into acetic acid and sodium hydroxide. The sodium hydroxide is returned completely to the process after setting the concentration to the desired level, but acetic acid only partly. The rest is equivalent to the amount formed during the cooking process and the oxidation; this means 6.2g concentrated acetic acid per 100g “green” liquor and is available for further use.

### **C - Claims**

- 1.- Process for recovery of inorganic cooking chemicals like bi-carbonates and/or carbonates coming from the cooking liquor of cellulose manufacturing according to organo-solvent technology, by partial or complete oxidation of organic compounds in wet phase by air, oxygen or a mix of both.

2.- Process according to claim 1 characterized in that the cooking liquor is partly or completely free of organic substances and after heating up to change the bicarbonate into carbonate, a usual caustification process is used to transform the liquor.

3.- Process according to claims 1 to 2, characterized in that cooking liquor, which contains both inorganic and organic substances

- a) after precipitation of lignin by carbonic acid,
- b) after precipitation of lignin by acetic acid,
- c) without precipitation of lignin,

these organic substances are removed by wet oxidation partly or completely.

4.- Process according to claims 1 to 3 characterized in that the oxidation in wet phase is carried out after the resin removed by extraction.

5.- Process according to claims 1 to 4 characterized in that the energy generated in wet oxidation process is used to maintain the cellulose manufacturing process.

6.- Process according to claims 1 to 5 characterized in that wet oxidation is controlled under reaction conditions where the carbonic acids, in particular acetic acid, are not burnt.

7.- Process according to claims 1 to 6 characterized in that sodium acetate will crystallize after caustification of sodium carbonate and the residual liquor containing sodium hydroxide and rest of acetate – after controlling the concentration – is returned back to the cooking process

8.- Process according to claims 1 to 7 characterized in that from the liquor resulting from wet oxidation sodium ion may be separated by membrane electrolysis and so a caustification is avoided.

9.- Process according to claims 1 to 8 characterized in that the wet oxidation is carried out under the following conditions:

- a) temperature 150-350 °C preferable 200-320 °C.
- b) pressure 20-300 bar, air or oxygen, or a mix of both, preferably 40-250 bar
- c) reaction time period 1-60 minute preferably 3-15 minutes.

10.- Process according to claims 1 to 9 characterized in that the liquor undergoing the wet oxidation has its origin in:

- a) organosolvo-process, e.g. organocell-process
- b) manufacturing process of wood fiber board.

Fig.:1

FLOWCHART FOR SRS WET OXIDATION WITH LIGNIN RECOVERY

1. Precipitation; 2. Lignin; 3. Separation; 4. Hemi-cellulose, Resins; 5. Wet Oxidation; 8. Caustification; 10. Crystallization

Bleicherei = Bleaching Plant; Holzplatz = Timber Store; Kocher = Boiler;  
Schwarzlauge = Black Liquor; Weisslauge = White Liquor; Kalkofen = Lime Kiln;  
Na-acetat = Sodium Acetate





# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                                |    |                                   |    |                                |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich                     | FR | Frankreich                        | MR | Mauritanien                    |
| AU | Australien                     | GA | Gabon                             | MW | Malawi                         |
| BB | Barbados                       | GB | Vereinigtes Königreich            | NL | Niederlande                    |
| BE | Belgien                        | GN | Guinea                            | NO | Norwegen                       |
| BF | Burkina Faso                   | GR | Griechenland                      | NZ | Neuseeland                     |
| BG | Bulgarien                      | HU | Ungarn                            | PL | Polen                          |
| BJ | Benin                          | IE | Irland                            | PT | Portugal                       |
| BR | Brasilien                      | IT | Italien                           | RO | Rumänien                       |
| CA | Kanada                         | JP | Japan                             | RU | Russische Föderation           |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SD | Sudan                          |
| CG | Kongo                          | KR | Republik Korea                    | SE | Schweden                       |
| CH | Schweiz                        | KZ | Kasachstan                        | SK | Slowakischen Republik          |
| CI | Côte d'Ivoire                  | LI | Liechtenstein                     | SN | Senegal                        |
| CM | Kamerun                        | LK | Sri Lanka                         | SU | Soviet Union                   |
| CS | Tschechoslowakei               | LU | Luxemburg                         | TD | Tschad                         |
| CZ | Tschechischen Republik         | MC | Montgo                            | TG | Togo                           |
| DE | Deutschland                    | MG | Madagaskar                        | UA | Ukraine                        |
| DK | Dänemark                       | ML | Mali                              | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| ES | Spanien                        | MN | Mongolei                          | VN | Vietnam                        |
| FI | Finnland                       |    |                                   |    |                                |

**Kochchemikalienrückgewinnungsverfahren aus  
der Schwarzlauge der Zellstoffherstellung  
laut Organosolver Verfahren.**

5

**A- Beschreibung des Verfahrens**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung  
von Natronlauge aus der Schwarzlauge der

10 Zellstofffabrikation durch partielle oder vollständige  
Nassoxidation der organischen Bestandteile mit Luft und  
oder Sauerstoff.

Bis anhin werden die Lignin-, Harz-, und  
Hemizellulosextrakte, welche von der Zellstofffabrikation  
15 herrühren, nach ihrer Aufkonzentration im Recoveryboiler  
verbrannt, um Energie zu erzeugen; vor allem aber, um die  
anorganischen Kochchemikalien wiederzugewinnen und der  
Kocherei erneut zuzuführen. Eine direkte Ableitung der  
Kochereiablauge in den Vorfluter ist aus ökologischen  
20 Gründen nicht möglich. Die Verbrennungsverfahren sind  
kompliziert, riskant und stellen für die  
Zellstofffabriken eine grosse Investition dar, was

wiederum eine grosse Produktionskapazität benötigt um die Zellstoffherstellung rentabel zu gestalten.

Einige Verfahren, welche die Gewinnung und Verwertung eines Teils der organischen Bestandteile in der

5 Schwarzlauge zum Ziel haben, wurden bereits vorgeschlagen. Es ist, zum Beispiel möglich, fast die Gesamtheit des in der Schwarzlauge vorhandenen Lignins durch Ansäuerung mit mineralen Säuren auszufällen (Recovery of Lignin, European Patent Application 29. 10.

10 1986, Publ. Nb. 0 224 721 A1) und es ist auch möglich verschiedene Harze, welche sich in Lösung befinden, durch Extraktion zu gewinnen, oder die vorhandenen Hemizellulosen durch Ultrafiltration abzutrennen ( L. D'Angiuro et al., Industria della Carta, April 1985-

15 Vol.23 n.4). Die aus diesem Verfahren resultierenden, oft verdünnten Lösungen sollen wie herkömmliche Schwarzlauge aufkonzentriert und verbrannt werden. Die elektolytische Ausfällung von Lignin, (Offenlegungsschrift DE 33 39 449 A1 vom 31.10. 1983) mit gleichzeitiger Abscheidung von

20 Natriumhydroxid durch Membranelektrolyse wurde ebenfalls beschrieben. Dieses Verfahren hat bis jetzt zu keinen industriellen Anwendungen geführt.

Die Kochablaugen enthalten neben Lignin, Hemizellulosen, Zucker und Harzen noch beträchtliche Mengen an

25 Karbonsäuren als Alkalisalze.

Das Verfahren welches den Patentgegenstand bildet, erlaubt es, die in Kochablaugen enthaltenen organischen Substanzen, teilweise oder ganz zu oxidieren. Die Oxidation findet in wässriger Phase mit Luft, Sauerstoff

oder Gemischen dieser beiden, unter Druck und bei erhöhter Temperatur statt. Diese sogenannte Nassoxidation wird in batch- oder in kontinuierlicher Fahrweise in einem Reaktor (5) unter starker Durchmischung, bei  
5 Drücken von 20 bis 300 bar und bei einer Temperatur von 150 bis 350°C, unter Einführung des Oxidationsmittels (6) während 1 bis 60 Minuten ausgeführt. Ein Teil der durch Oxidation gebildeten Kohlensäure, sowie vorhandene Inertgase und Wasserdampf (7) entweichen aus dem Reaktor  
10 und werden separat behandelt.

Weiters wurde gefunden, dass die Oxidation in wässriger Phase es erlaubt, Lignin, Hemizellulosen, Zucker und Harze zu verbrennen, ohne die Natriumsalze der organische Karbonsäuren wie Essigsäure wesentlich zu oxidieren.

15 Diese selektive Verbrennung erlaubt es, die Verweilzeit im Verbrennungsreaktor stark zu reduzieren, was eine starke Verkleinerung der Anlage zur Folge hat.

Die durch Nass-Oxidation behandelte Flüssigkeit, welche aus dem Reaktor kommt, enthält neben den alkalischen  
20 Salzen der Kohlen- und organischen Säuren keine, oder nur geringe Anteile an weiteren Substanzen. Die in dieser Lösung enthaltenen Alkalikarbonate beziehungsweise Bikarbonate lassen sich leicht und vollständig durch Kaustifizierung (8) in beinahe farblose Lauge zum  
25 Beispiel Natronlauge umwandeln, welche mit den unverändert gebliebenen Salzen der organischen Säuren, dem Kochprozess rückgeführt wird. (9).

Durch weiteres Eindampfen der Lösung kann aber auch nach Abkühlung, die Salze der organischen Säuren, zum Beispiel

Natriumacetat, zu Kristallisation (10) gebracht werden, wobei die Natronlauge in Lösung verbleibt.

Die Natronlauge wird mit Anteilen an Natriumacetat dem Zellstoffkochprozess zurückgeführt das Natriumacetat

- 5 steht als Verkaufsprodukt zur Verfügung oder kann durch bekannte Verfahren wie Membranelektrolyse oder Elektrodialyse in Natronlauge und Essigsäure zerlegt werden.

- Falls Lignin vor der Oxidation aus der Schwarzlauge  
10 isoliert wird, kann die Ausfällung mit Kohlendioxid (z.B. Rauchgas) aber auch mit Essigsäure erfolgen, was den Vorteil hat, dass man tiefere pH-Werte und damit vollständigere Lignin Ausfällung erzielen kann. Wird Lignin mit Essigsäure gefällt, kann auf den  
15 Kaustifikationsprozess mit Kalziumoxid verzichtet werden, indem, nach der Oxidation, die in der wässrigen Phase noch vorhandene Kohlensäure durch Stripping und eventuelle Essigsäurezugabe entfernt wird, dann die resultierende Natriumacetat und Essigsäure enthaltende  
20 Lösung direkt einer Membranelektrolyse unterwirft. Dabei werden ohne Isolierung des Natriumacetates, Natronlauge und Essigsäure rückgewonnen. Eine genügende Reinigung der oxidierten Lösung vor der Membranelektrolyse ist notwendig, um die Lebensdauer der  
25 Membrane zu schützen.

Die Oxydation in wässriger Phase setzt auch eine substantielle Menge thermischer Energie frei, welche für die Aufkonzentration der Schwarzlauge, jedoch auch für den Kochprozess verwendet werden kann.

Das Verfahren wird im Besonderen an Schwarzlaugen, welche zum Beispiel einem Organosolv- oder einem Soda-Prozess zur Herstellung von Zellstoff entstammen angewendet, nach oder auch vor der Abtrennung der Lignine (1,2), der Hemizellulosen und der Harze (3,4).

Es ist jedoch auch möglich, auf die Verwertung von Karbonsäuren durch Auskristallisation zu verzichten und die Oxidation in wässriger Phase so vorzunehmen, dass die gesamten Karbonsäuren mitverbrannt werden.

10 Durch Einsatz der Oxidation in wässriger Phase ist es möglich, die Schwarzlaugen der genannten Verfahren so zu behandeln, dass die Kochchemikalien ganz, oder im Falle der Rückgewinnung des Alkaliacetates, teilweise im Kochprozess zu rezyklieren und das, als Kondensat der  
15 Laugenaufkonzentrierung erhaltene Wasser zur Zellstoffwäsche einzusetzen. Die Oxidation liefert Energie in Form von Dampf, welche bei den vorgenannten Prozessen wiederverwendet werden kann.

20

25

## B - Beispiele

## Beispiel 1

5 Schwarzlauge aus einer Organosolv-Kochung von Tannenholz mit folgender Zusammensetzung der gelösten organischen und anorganischen Bestandteilen in g / L:

|    |                   |     |
|----|-------------------|-----|
|    | Wasser            | 885 |
| 10 | Lignin            | .58 |
|    | Hemizellulosen    | 30  |
|    | organische Säuren | 28  |
|    | Alkali (als NaOH) | 48  |

15 Diese Lösung wurde in den Oxidationsreaktor eingebracht. Nachdem eine Temperatur von 220° C und ein Druck von 105 bar erreicht war, wurde die Oxidation durch Einblasen von Luft während 20 Minuten durchgeführt. Die Energie, die durch die Oxidation freigesetzt wurde, erlaubte es, das

20 Flüssigkeitsvolumen durch Verdampfung wesentlich zu verringern. Bei den genannten Bedingungen ist es möglich die organischen Produkte in der Schwarzlauge selektiv zu verbrennen. Lignin, Hemizellulosen, Harze und Zucker wurden verbrannt, die Karbonsäuren jedoch bleiben in

25 unverbrannter Form als Natriumsalze in Lösung folgender Zusammensetzung:



|                 |        |
|-----------------|--------|
| Wasser          | 84,9 % |
| Kohlendioxid    | 1,7 %  |
| Natriumacetat   | 8,5 %  |
| Natriumkarbonat | 4,9 %  |

- 5 Diese Lösung wird nach Stripping des Kohlendioxides der Kaustifizierung unterworfen, wobei die Natriumkarbonate in Natriumhydroxid überführt werden, die Natriumsalze der Karbonsäuren bleiben als solche erhalten. Nach Abtrennung des ausgefällten Kalziumkarbonates wird der verbleibenden
- 10 Restlösung Natriumhydroxid und Wasser zugesetzt bis der Gehalt an freier Natronlauge die Kochlaugenkonzentration erreicht und dem Zellstoffkochprozess zugeführt.
- Der Gesamtverlust an Alkali bleibt kleiner als 5 %.

15

### Beispiel 2

- Nach mehreren Wiederholungen des im Beispiel 1 beschriebenen Zyklus, erreicht, nach Oxidation, die
- 20 Grünlauge folgende Zusammensetzung:

|                    |        |
|--------------------|--------|
| Wasser             | 78,2 % |
| Kohlendioxid       | 1,5 %  |
| Natriumacetat      | 15,7 % |
| 25 Natriumkarbonat | 4,6 %  |

Nach Stripping des Kohlendioxides, Kaustifizierung und Entfernung des Kalziumkarbonates, wird die Lösung auf einen Feststoffgehalt von 38,5 % eingedampft. Durch

Abkühlung auf 20°C, kristallisieren, auf 100 g Grünlaug  
berechnet, 13,0 g Natriumacetat-Trihydrat aus.

Der Mutterlaug werden frische Natronlaug und Wasser  
zugesetzt, um in den Kochprozess rückgeführt zu werden.

- 5 Der Gesamtverlust bleibt kleiner als 8 %, dabei wird die  
im isolierten Natriumacetat enthaltene Alkalimenge  
selbstverständlich nicht berücksichtigt.

### Beispiel 3

10

Schwarzlaug der gleichen Zusammensetzung wie im Beispiel  
1, wurde auf 65°C erwärmt und mit Rauchgas welches 12%  
CO<sub>2</sub> enthielt, unter starkem Rühren begast. Nach Erreichen  
eines pH von 7,8 wurde das ausgefällte Lignin durch

- 15 Filtration abgetrennt und gewaschen.

Die Mischung aus Filtrat und Waschwasser wurde in den  
Oxydationsreaktor eingeführt, ohne dass die Harze und die  
Hemizellulosen vorher abgetrennt worden waren. Nachdem  
eine Temperatur von 220°C und ein Druck von 155 bar

- 20 erreicht war, wurde die Oxydation durch das Einblasen von  
Luft während 20 Minuten durchgeführt. Die Energie, die  
durch die Oxydation freigesetzt wurde, erlaubte es, das  
Flüssigkeitsvolumen durch Verdampfung zu verringern.

Die Zusammensetzung der oxidierten Lösung ist:

25

|                 |        |
|-----------------|--------|
| Wasser          | 89,5 % |
| Kohlendioxid    | 1,3 %  |
| Natriumacetat   | 3,8 %  |
| Natriumkarbonat | 5,4 %  |

Nach Stripping des Kohlendioxides und Kaustifizierung, wird die, Natriumacetat und Natronlauge enthaltende Lösung auf die für den Kochprozess notwendigen Konzentration eingestellt und rezykliert. Sobald genügend Natriumacetat im Kreislauf vorhanden ist, kann wie im Beispiel 2 gezeigt, mit der Kristallisation des Natriumacetat-Trihydrates begonnen werden.

#### Beispiel 4

10

Eine Schwarzlauge aus der Kochung von Tannenholz, Zusammensetzung wie in Beispiel 1, wurde bei 65°C mit CO<sub>2</sub> begast, um das Lignin auszufällen und abzutrennen.

Ein weiterer Teil an organischen Bestandteilen wie  
15 Hemizellulosen und Harze konnten durch Ultrafiltration abgetrennt werden.

Die Analyse der Restlauge ergab einen Kohlenstoffgehalt von 33 g/l in gelöster Form (DOC)

Diese Lösung wurde in den Oxydationsreaktor eingebracht,  
20 auf 300°C aufgeheizt und auf einen Druck von 200 bar gebracht. Die Oxydation wurde durch Einblasen von Luft während 40 Minuten in den unteren Teil des Reaktors durchgeführt, indem eine starke Agitation gesichert wurde und die Kohlensäure, die sich durch die Verbrennung  
25 gebildet hat und der bei der Reaktion ungebrauchten Luftanteile, sowie Wasserdampf ausgetragen wurde.

In der resultierenden Lösung wurde ein Kohlenstoffgehalt von 1,43 g/l gemessen und das Natrium in Form von

Natriumbikarbonat, respektive Karbonat, wiedergefunden.  
Nach der Kaustifikation konnten 95% der im Kochprozess eingesetzten Natronlauge festgestellt und dem Prozess rückgeführt werden.

5

### Beispiel 5

Die oxidierte Lösung des Beispiel 1 (Grünlauge) wird mit 5,5 g Essigsäure pro 100 g Lösung versetzt, dann durch  
10 Auskochen von Kohlensäure befreit.

Die nun vorliegende Natriumacetatlösung (15,8 Gew.%) wird von kleinen Mengen an Nebenprodukten gereinigt, dann durch Elektrodialyse, eventuell durch Membranelektrolyse, in Essigsäure und Natronlauge zerlegt.

- 15 Natronlauge wird nach Einstellung der im Kochprozess gewünschten Konzentration rückgeführt, Essigsäure nur teilweise in den Aufbereitungsprozess. Der Rest entspricht der während des Kochprozesses und der Oxidation gebildeten Menge, d.h. 6,2 g Eisessig pro 100 g  
20 Grünlauge und steht zur Verfügung.

## C - Ansprüche

1.- Verfahren zur Wiedergewinnung von anorganischen Kochchemikalien in Form von Bikarbonaten und / oder  
5 Karbonaten aus der Kochablauge der Zellstoffherstellung laut organosolver Verfahren durch partielle oder vollständige Oxidation der organischen Bestandteile in wässriger Phase durch Luft, Sauerstoff oder Gemischen aus beiden..

10

2.- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die teilweise oder ganz von organischen Bestandteilen befreite Kochablauge nach Erhitzen zur Überführung von Bikarbonat in Karbonat, über einen  
15 üblichen Kaustifizierungsprozess in die entsprechende Lauge überführt wird.

3.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass Kochablaugen welche neben den  
20 anorganischen Kochchemikalien noch organische Bestandteile enthalten,

- a) nach Ausfällung von Ligninbestandteilen mit Mineralsäure, insbesondere Kohlensäure,
- b) nach Ausfällung von Ligninbestandteilen mit  
25 Karbonsäure, insbesondere mit Essigsäure,
- c) ohne Ausfällung von Ligninbestandteilen, durch Nass-Oxidation von organischen Bestandteilen teilweise oder ganz befreit werden.

4.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Oxidation in wässriger Phase nach einer Abtrennung von Harzen durch Extraktion erfolgt.

5

5.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die durch die Nassoxidation der organischen Bestandteile freigesetzte Energie für die Zellstoffproduktion genutzt wird.

10

6.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation in wässriger Phase unter Reaktionsbedingungen erfolgt, bei welchen die durch Oxidation entstandenen Karbonsäuren, insbesondere die Essigsäure nicht mitverbrannt werden.

15

7.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Natriumacetat nach der Kaustifikation der Natriumkarbonate auskristallisiert wird und die Restlösung, Natriumhydroxid und Restacetat enthaltend, nach Einstellung der geeigneten Konzentrationen an Chemikalien dem Kochprozess rückgeführt wird.

20

8.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Ablauge nach der Nassoxidation mit Hilfe der Membranelektrolyse die Natriumionen abgetrennt werden und damit eine Kaustifikation umgangen wird.

25

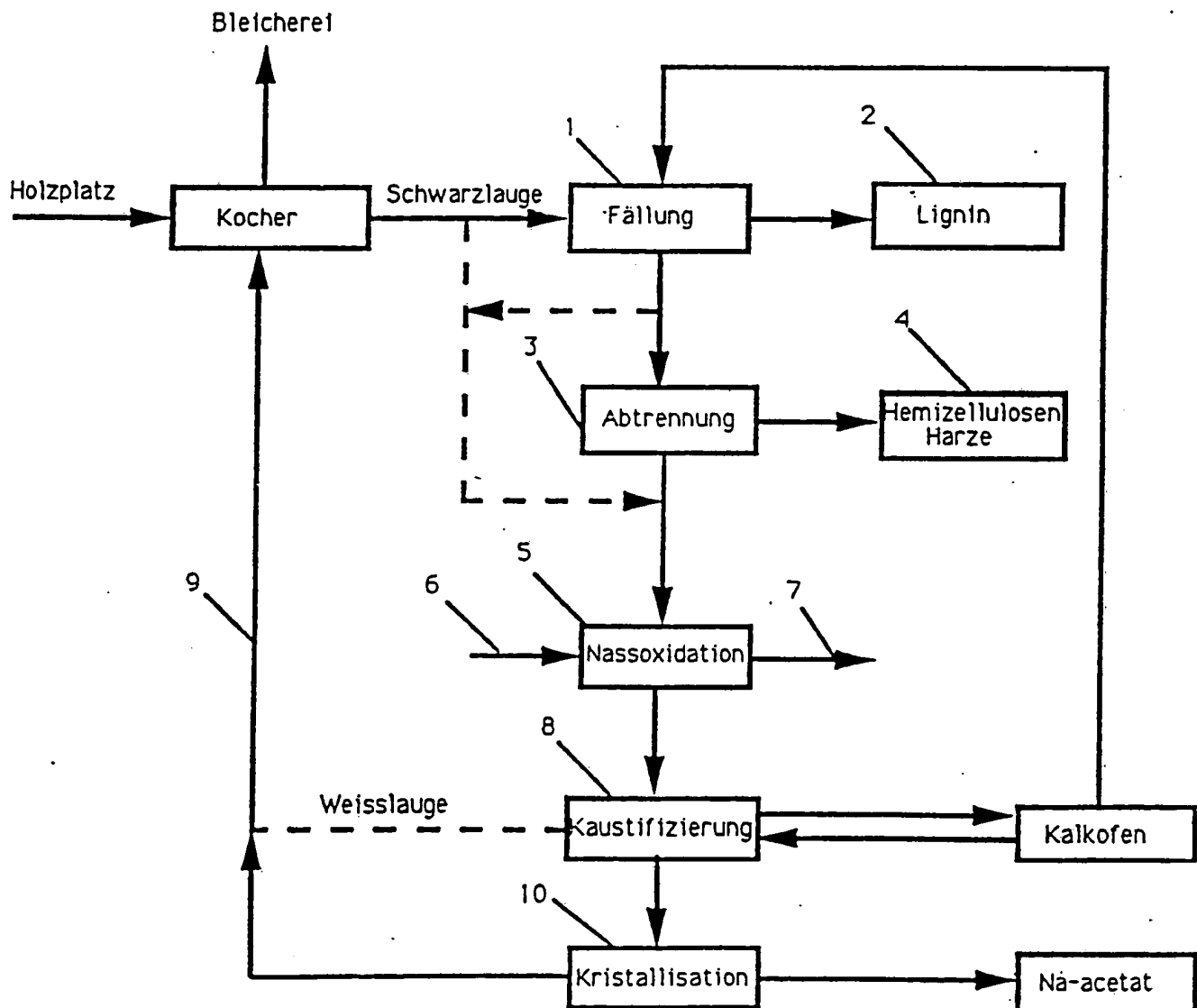
9.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Oxidation in wässriger Phase folgende Bedingungen eingehalten werden:

- a) Temperaturen von 150°C bis 350°C, vorzugsweise aber 5 zwischen 200°C und 320°C,
- b) Drücke von 20 bis 300 bar Luft oder Sauerstoff, oder Gemischen aus beiden, vorzugsweise aber zwischen 40 und 250 bar,
- c) Verweilzeiten im Reaktor von 1 bis 60 Minuten, 10 vorzugsweise aber zwischen 3 und 15 Minuten.

10.- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die der Nassoxidation unterworfenen 15 Abлаugen folgenden Prozessen entstammen können:

- a) einem Organosolv-Prozess z.B. dem Organocell-Prozess
- b) aus der Herstellung von Holzfaserplatten

# S.R.S. Fließbild Nass-Oxidation mit Lignin Rückgewinnung





PCT/CH 93/00109

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>5</sup> D21C3/20; D21C11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>5</sup> D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | EP, A, 0 090 969 (MD-VERWALTUNGSGESELLSCHAFT<br>NICOLAUS GMBH & CO. KG)<br>12 October 1983<br>see page 8, line 13 - line 19   | 1                     |
| A         | Database PAPERCHEM (Institute of Paper<br>Science and Technology)<br>Accession number 63-10736, "Production of<br>Lignin from the Organocel Pulping Process"<br>see abstract<br>& Mitt. Bundesforschungsanst. Forst-<br>Holzwirtsch. No. 168, pages 15-21<br>(October 1991) | 1                     |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 1993 (02.07.93)

Date of mailing of the international search report

20 July 1993 (20.07.93)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CH 93/00109

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | EP,A,0 140 226 (MD-ORGANOCELL GESELLSCHAFT<br>FÜR ZELLSTOFF- UND UMWELTECHNIK MBH)<br>8 May 1985<br>see the whole document<br>& DE,A,3 339 449<br>cited in the application | 1                     |
| A         | EP,A,0 224 721 (BIOLOGICAL ENERGY<br>CORPORATION)<br>10 June 1987<br>cited in the application<br>see the whole document  | 1                     |

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

CH 9300109  
SA 72857

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

02/07/93

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) |          | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|----------|---------------------|
| EP-A-0090969                              | 12-10-83            | DE-A-                      | 3212767  | 06-10-83            |
|   |                     | AU-B-                      | 564463   | 13-08-87            |
|   |                     | CA-A-                      | 1196155  | 05-11-85            |
|   |                     | US-A-                      | 4496426  | 29-01-85            |
| -----                                     |                     |                            |          |                     |
| EP-A-0140226                              | 08-05-85            | DE-A-                      | 3339449  | 09-05-85            |
|   |                     | CA-A-                      | 1269345  | 22-05-90            |
|   |                     | DE-A-                      | 3485719  | 17-06-92            |
|   |                     | US-A-                      | 4584076  | 22-04-86            |
| -----                                     |                     |                            |          |                     |
| EP-A-0224721                              | 10-06-87            | AU-B-                      | 606850   | 21-02-91            |
|   |                     | AU-A-                      | 6480186  | 07-05-87            |
|   |                     | AU-A-                      | 6794690  | 07-03-91            |
|   |                     | CA-A-                      | 1267648  | 10-04-90            |
|   |                     | JP-A-                      | 62110994 | 22-05-87            |
|   |                     | US-A-                      | 4764596  | 16-08-88            |
| -----                                     |                     |                            |          |                     |

|   |   |  |
|---|---|--|
| <b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>8</sup>  |   |  |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC   |   |  |
| Int.Kl. 5 D21C3/20; D21C11/00   |   |  |
| <b>II. RECHERCHIERTÈ SACHGEBIETE</b>  |   |  |
| Recherchierte Mindestprüfstoff <sup>7</sup>   |   |  |
| Klassifikationssystem   | Klassifikationssymbole  |  |
| Int.Kl. 5   | D21C  |  |
| Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>  |   |  |
| <b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup></b>  |   |  |
| Art. <sup>9</sup>   | Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile. <sup>12</sup>   | Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>                   |
| A   | EP,A,0 090 969 (MD-VERWALTUNGSGESELLSCHAFT NICOLAUS GMBH & CO. KG)<br>12. Oktober 1983<br>siehe Seite 8, Zeile 13 - Zeile 19<br>---   | 1  |
| A   | Database PAPERCHEM (Institute of Paper Science and Technology)<br>Accession number 63-10736, "Production of Lignin from the Organocel Pulping Process"<br>siehe die Zusammenfassung<br>& Mitt. Bundesforschungsanst. Forst-Holzwirtsch. nr 168, Seiten 15-21<br>(Okt. 1991)<br>---<br>-/- | 1  |
| <p><sup>10</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist ..</p> |   |  |
| <b>IV. BESCHEINIGUNG</b>  |   |  |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche   |   | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 02.JULI 1993  |   | 07.  |
| Internationale Recherchenbehörde  |   | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten     |
| EUROPAISCHES PATENTAMT  |   | SONGY Odile  |

| III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2) |  |                    |
|--|--|--------------------|
| Art °  | Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
| A  | <p>EP,A,0 140 226 (MD-ORGANOCELL GESELLSCHAFT<br/>FÜR ZELLSTOFF- UND UMWELTECHNIK MBH)<br/>8. Mai 1985<br/>siehe das ganze Dokument<br/>&amp; DE,A,3 339 449<br/>in der Anmeldung erwähnt<br/>----</p> | 1                  |
| A  | <p>EP,A,0 224 721 (BIOLOGICAL ENERGY<br/>CORPORATION)<br/>10. Juni 1987<br/>in der Anmeldung erwähnt<br/>siehe das ganze Dokument<br/>-----</p>  | 1                  |

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

CH 9300109  
SA 72857

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02/07/93

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP-A-0090969                                       | 12-10-83                      | DE-A- 3212767                     | 06-10-83                      |
|  |                               | AU-B- 564463                      | 13-08-87                      |
|  |                               | CA-A- 1196155                     | 05-11-85                      |
|  |                               | US-A- 4496426                     | 29-01-85                      |
| EP-A-0140226                                       | 08-05-85                      | DE-A- 3339449                     | 09-05-85                      |
|  |                               | CA-A- 1269345                     | 22-05-90                      |
|  |                               | DE-A- 3485719                     | 17-06-92                      |
|  |                               | US-A- 4584076                     | 22-04-86                      |
| EP-A-0224721                                       | 10-06-87                      | AU-B- 606850                      | 21-02-91                      |
|  |                               | AU-A- 6480186                     | 07-05-87                      |
|  |                               | AU-A- 6794690                     | 07-03-91                      |
|  |                               | CA-A- 1267648                     | 10-04-90                      |
|  |                               | JP-A- 62110994                    | 22-05-87                      |
|  |                               | US-A- 4764596                     | 16-08-88                      |

EPO FORM P003